

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002110596 A**

(43) Date of publication of application: **12.04.02**

(51) Int. Cl.

**H01L 21/304**  
**B01F 17/42**  
**B01F 17/56**  
**B24B 37/00**  
**C09K 3/14**

(21) Application number: **2000301965**

(22) Date of filing: **02.10.00**

(71) Applicant: **mitsubishi electric corp**

(72) Inventor: **Kobayashi Toshio**  
**Toyoshima Toshiyuki**  
**Nagae Isamu**  
**Iwasaki Masanobu**  
**Tsukahara Koichiro**  
**Hasegawa Shin**

(54) **POLISHING AGENT FOR SEMICONDUCTOR  
PROCESSING, DISPERSANT USED THEREFOR,  
AND METHOD OF MANUFACTURING  
SEMICONDUCTOR DEVICE USING THE SAME  
POLISHING AGENT**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an abrasive for processing of a semiconductor which can suppress

aggregation and precipitation of abrasive grains, provide a stable polishing characteristic with good dispersion, and prevent generation of a grinding flaw.

SOLUTION: The polishing agent for semiconductor processing contains a compound having a glucose skeleton, abrasive grains and water.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-110596  
(P2002-110596A)

(43) 公開日 平成14年4月12日 (2002. 4. 12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 D 3 C 0 5 8
B 0 1 F 17/42		B 0 1 F 17/42	4 D 0 7 7
17/56		17/56	
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	H
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 D
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-301965(P2000-301965)

(22) 出願日 平成12年10月2日 (2000. 10. 2)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 小林 利夫

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72) 発明者 豊島 利之

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(74) 代理人 100102439

弁理士 宮田 金雄 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体加工用研磨剤およびこれに用いる分散剤、並びに上記半導体加工用研磨剤を用いた半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 砥粒の凝集と沈降を抑制し、良分散状態で安定した研磨特性が得られ、研磨キズの発生が防止された半導体加工用研磨剤を得る。

【解決手段】 半導体加工用研磨剤は、グルコース骨格を有する化合物と、砥粒と、水とを含有したものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 グルコース骨格を有する化合物からなる分散剤本体と、砥粒と、水とを含有する半導体加工用研磨剤。

【請求項2】 ゼラチン、タラガム、カチオン化グアガム、コラーゲン、デキストリン、トラガント、アルギン酸プロピレングリコール、シクロデキストリン、キチン、ヒアルロン酸、トラガントガム、カルメロース、デンプン、キプロガム、ビーガム、プルラン、ラポナイト、ペクチン、ベントナイト、トレハロース、カゼイン、サッカロース、マルトース、フルクトース、マンノース、グルクロン酸、グルコサミン、グルコサン、カチオン化セルロース、グルコシダーゼ、グルコースフェニルオサジン、ヒドロキシエチルセルロース、キトサン、デンプンリン酸エステル、大豆レシチン、キサンタンガム、タマリンドガム、ローカストビーンガム、タマリンドシーガム、アラビアガム、ペクチン、サイリウムシードガム、カラギーナン、寒天、キサンタンガム、ジェランガム、グァーガム、ポリグリセリン脂肪酸エステルおよびナトロゾールの少なくとも一種類からなる分散剤本体と、砥粒と、水とを含有する半導体加工用研磨剤。

【請求項3】 砥粒が、一次粒子の粒径が1  $\mu\text{m}$ 以下の酸化セリウム、シリカ、シリカゾルおよびアルミナの少なくとも1種類であることを特徴する請求項1または請求項2に記載の半導体加工用研磨剤。

【請求項4】 グルコース骨格を有する化合物からなる分散剤本体と、水とを含有する半導体加工用研磨剤に用いる分散剤。

【請求項5】 ゼラチン、タラガム、カチオン化グアガム、コラーゲン、デキストリン、トラガント、アルギン酸プロピレングリコール、シクロデキストリン、キチン、ヒアルロン酸、トラガントガム、カルメロース、デンプン、キプロガム、ビーガム、プルラン、ラポナイト、ペクチン、ベントナイト、トレハロース、カゼイン、サッカロース、マルトース、フルクトース、マンノース、グルクロン酸、グルコサミン、グルコサン、カチオン化セルロース、グルコシダーゼ、グルコースフェニルオサジン、ヒドロキシエチルセルロース、キトサン、デンプンリン酸エステル、大豆レシチン、キサンタンガム、タマリンドガム、ローカストビーンガム、タマリンドシーガム、アラビアガム、ペクチン、サイリウムシードガム、カラギーナン、寒天、キサンタンガム、ジェランガム、グァーガム、ポリグリセリン脂肪酸エステルおよびナトロゾールの少なくとも一種類からなる分散剤本体と、水とを含有する半導体加工用研磨剤に用いる分散剤。

【請求項6】 砥粒を水に分散した第1の液と、請求項4または請求項5に記載の半導体加工用研磨剤に用いる分散剤の第2の液とからなる半導体加工用研磨剤。

【請求項7】 請求項1、請求項2、請求項3または請

求項6に記載の半導体加工用研磨剤を、半導体基板に形成された被研磨膜に供給しながら研磨する半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体加工用研磨剤およびこれに用いる分散剤、並びに上記半導体加工用研磨剤を用いた半導体装置の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの高度化と多層化に伴い、凹凸のある平面形状を平坦化する技術が不可欠になり、プラズマCVD、定圧CVD、熱酸化などによって形成した $\text{SiO}_2$ 絶縁膜、Al、W、Cu、RuまたはTaなどの金属膜、ポリSiなどの導電膜を平坦化する技術の開発が進められ、これに用いる研磨剤や研磨装置およびプロセスの開発が行われている。

【0003】一般的に、研磨装置は、研磨パットを貼り付けた研磨盤と研磨する基板を支持し、回転する基板を研磨パットに押し付ける機構および研磨剤を供給する機構とを備えている。研磨剤の供給は、砥粒ノズル、分散剤ノズルおよび純水ノズルを用い、砥粒と水、分散剤と水をそれぞれ砥粒ノズルと分散剤ノズルから供給する場合や、事前に全てを調合した研磨剤を一つのノズルから供給する場合など色々な供給形態が知られている。これは、被加工物の種類に応じて、砥粒、分散剤、純水の最適配合比が異なるためで、被加工物の種類によって、柔軟に配合比を変えて研磨できるようにするためである。

【0004】なお、研磨剤としては、シリカ系研磨剤、セリア系研磨剤またはアルミナ系研磨剤が一般的に用いられている。シリカ系研磨剤は、フュームドシリカやコロイダルシリカを水に分散させ、KOH、アンモニアなどで適宜pHを調整して製造されている。セリア系研磨剤は、セリア砥粒を水に分散させて作製され、アルミナ系研磨剤は、アルミナを水に分散させて製造されている。

【0005】研磨剤には分散剤が含まれているのが一般的であり、例えば特開2000-17195号公報には、分散剤としては、ポリアクリル酸アンモニウム塩を用いることが記載されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来の研磨剤は、上記分散剤を用いているため、分散状態が良好でなく、砥粒が凝集を起こしたり、容易に沈降したりして、研磨キズが発生し、また、研磨に安定性や再現性が得られないという課題があった。

【0007】本発明はかかる課題を解消するためになされたもので、砥粒の凝集と沈降を抑制し、良分散状態で安定して再現性のある研磨特性が得られ、研磨キズの発生が防止された半導体加工用研磨剤およびこれに用いる

10

20

30

40

50

分散剤、並びに上記半導体加工用研磨剤を用いた半導体装置の製造方法を得ることを目的とする。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に係る第1の半導体加工用研磨剤は、グルコース骨格を有する化合物からなる分散剤本体と、砥粒と、水とを含有するものである。

【0009】本発明に係る第2の半導体加工用研磨剤は、ゼラチン、タラガム、カチオン化グアガム、コラーゲン、デキストリン、トラガント、アルギン酸プロピレングリコール、シクロデキストリン、キチン、ヒアルロン酸、トラガントガム、カルメロース、デンプン、キプロガム、ビーガム、プルラン、ラボナイト、ペクチン、ベントナイト、トレハロース、カゼイン、サッカロース、マルトース、フルクトース、マンノース、グルクロン酸、グルコサミン、グルコサン、カチオン化セルロース、グルコシダーゼ、グルコースフェニルオサジン、ヒドロキシエチルセルロース、キトサン、デンプンリン酸エステル、大豆レシチン、キサンタンガム、タマリンドガム、ローカストビーンガム、タマリンドシーガム、アラビアガム、ペクチン、サイリウムシードガム、カラギーナン、寒天、キサンタンガム、ジェランガム、グアーガム、ポリグリセリン脂肪酸エステルおよびナトロゾールの少なくとも一種類からなる分散剤本体と、砥粒と、水とを含有するものである。

【0010】本発明に係る第3の半導体加工用研磨剤は、上記第1または第2の研磨剤において、砥粒が、一次粒子の粒径が1 $\mu$ m以下の酸化セリウム、シリカ、シリカゾルおよびアルミナの少なくとも1種類のものである。

【0011】本発明に係る第1の半導体加工用研磨剤に用いる分散剤は、グルコース骨格を有する化合物からなる分散剤本体と、水とを含有するものである。

【0012】本発明に係る第2の半導体加工用研磨剤に用いる分散剤は、ゼラチン、タラガム、カチオン化グアガム、コラーゲン、デキストリン、トラガント、アルギン酸プロピレングリコール、シクロデキストリン、キチン、ヒアルロン酸、トラガントガム、カルメロース、デンプン、キプロガム、ビーガム、プルラン、ラボナイト、ペクチン、ベントナイト、トレハロース、カゼイン、サッカロース、マルトース、フルクトース、マンノース、グルクロン酸、グルコサミン、グルコサン、カチオン化セルロース、グルコシダーゼ、グルコースフェニルオサジン、ヒドロキシエチルセルロース、キトサン、デンプンリン酸エステル、大豆レシチン、キサンタンガム、タマリンドガム、ローカストビーンガム、タマリンドシーガム、アラビアガム、ペクチン、サイリウムシードガム、カラギーナン、寒天、キサンタンガム、ジェランガム、グアーガム、ポリグリセリン脂肪酸エステルおよびナトロゾールの少なくとも一種類からなる分散剤本

体と、水とを含有するものである。

【0013】本発明に係る第4の半導体加工用研磨剤は、砥粒を水に分散した第1の液と、第1または第2の半導体加工用研磨剤に用いる分散剤の第2の液とからなるものである。

【0014】本発明に係る第1の半導体装置の製造方法は、第1ないし第4のいずれかの半導体加工用研磨剤を、半導体基板に形成された被研磨膜に供給しながら研磨する方法である。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】実施の形態1. 本発明の第1の実施の形態の半導体加工用研磨剤は、グルコース骨格を有する化合物からなる分散剤本体と、砥粒と、水とを含有したもので、グルコース骨格を有する化合物を分散剤として用いて、水に砥粒を分散させたもので、砥粒の凝集と沈降を抑制し、良分散状態で安定して再現性のある研磨特性が得られる。

【0016】本実施の形態の半導体加工用研磨剤は、上記グルコース骨格を有する化合物、砥粒および水をあらかじめ混合して用いる。また、研磨前または研磨中に、砥粒を水に分散した液（第1の液）と、上記グルコース骨格を有する化合物からなる分散剤本体と水とを含有する半導体加工用研磨剤に用いる分散剤（第2の液）とを混合して用いてもよい。この場合、砥粒を分散する液に少量の分散剤を混合することは砥粒の分散が速やかになるため好ましい。また、適宜、純水で希釈してから使用してもよい。

【0017】上記グルコース骨格を有する化合物は、必要に応じて精製してから使用することができる。その精製方法の一例は、イオン交換樹脂による不純物イオン除去やフィルター過によるダスト除去を挙げることができる。

【0018】本実施の形態に係る砥粒としては、酸化セリウム、シリカ、シリカゾルまたはアルミナを用いる。例えば、酸化セリウムは、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩などのセリウム化合物を焼成、粉碎して得たものが使用される。焼成は、600～2000℃の範囲内で行われるが、酸化セリウムの結晶性があまり高くないように比較的低温条件で行われる。酸化セリウムの粉碎は、ジェットミルやビーズミルなどで行われる。シリカは、ケイ酸ナトリウムを原料とする沈降性シリカ、コロイダルシリカまたは、4塩化ケイ素を原料とするフュームドシリカを使用する。

【0019】酸化セリウム、シリカ、アルミナ、シリカゾルの一次粒子は粒径が1 $\mu$ m以下のものが使用される。それ以上の大きさの砥粒を用いて研磨した場合、研磨速度は速くなるが、研磨キズが発生しやすい。砥粒の一次粒子は、電子顕微鏡によって観察でき、その粒子の大きさは、平均粒径を意味する。

【0020】酸化セリウム、シリカ、アルミナの純度

は、高純度のものが使用される。純度が低くなると、基板を汚染し、デバイスの歩留まり低下の原因になる。特に、Na、K、Mg、Ca、Ni、Fe、Cr、Alの含有量は、10ppm以下、望ましくは、1ppm以下のものが使用される。

【0021】砥粒を水に分散させる方法としては、プロペラ攪拌、ホモミキサー、ホモジナイザー、超音波分散機、ボールミルなどを使用できる。

【0022】本実施の形態の半導体加工用研磨剤のpHは、水溶性アミンによって、7～10に調整して使用してもよい。水溶性アミンとしては、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン、N，N－ジエチルエタノールアミン、N，N－ジメチルエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン、アンモニア水などが挙げられる。

【0023】また、特開平11-340173号公報に記載されているように、研磨剤は、例えば過酸化水素水やH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>酸化能力を有する薬剤を含有させることもできる。上記酸化剤は、金属膜の研磨に使用される場合が多い。

【0024】実施の形態2。本発明の第2の実施の形態の半導体加工用研磨剤は、上記実施の形態1におけるグルコース骨格を有する化合物からなる分散剤本体に代えて、ゼラチン、タラガム、カチオン化グアガム、コラーゲン、デキストリン、トラガント、アルギン酸プロピレングリコール、シクロデキストリン、キチン、ヒアルロン酸、トラガントガム、カルメロース、デンプン、キプロガム、ビーガム、プルラン、ラボナイト、ペクチン、ベントナイト、トレハロース、カゼイン、サッカロース、マルトース、フルクトース、マンノース、グルクロン酸、グルコサミン、グルコサン、カチオン化セルロース、グルコシダーゼ、グルコースフェニルオサジン、ヒドロキシエチルセルロース、キトサン、デンプンリン酸エステル、大豆レシチン、キサンタンガム、タマリンドガム、ローカストビーンガム、タマリンドシーガム、アラビアガム、ペクチン、サイリウムシードガム、カラギーナン、寒天、キサンタンガム、ジェランガム、グアーガム、ポリグリセリン脂肪酸エステルおよびナトロゾールの中の少なくとも一種の化合物からなる分散剤本体を用いたもので、2種類以上の分散剤を適宜混合して使用することもできる。ヒドロキシエチルセルロースの分子量は、1万～200万のものが使用される。ヒドロキシエチルセルロースの分子量が200万を越えると純水溶解時の粘度が高くなり過ぎて、取り扱い難くなり、ヒドロキシエチルセルロースの分子量が1万未満の場合、合成が困難になる。

【0025】第1、第2の実施の形態における上記分散剤本体は、元来、化粧品や塗料の粘度調整剤として用いられ、半導体加工用の研磨剤の砥粒の分散剤として新規に採用されたもので、実施の形態1で用いられた分散剤

と同様の効果を得ることができるとともに、同様の使用が可能である。また、環境保全上の観点から好まれる材料である。

【0026】つぎに、上記第1および第2の実施の形態に係る上記分散剤本体の作用について述べる。砥粒には、砥粒1個当たり多数の活性点が存在し、その砥粒の活性点が別の砥粒の活性点と相互作用することによって、砥粒の凝集が起こる。そのため、砥粒の凝集を抑制するためには、砥粒同士の相互作用を制御し、砥粒の活性点を効果的に分散剤本体で包み込むことが必要である。そのためには、分散剤本体による包み込みは立体的に行われることが重要である。分散剤本体の全ての官能基が砥粒と相互作用する必要はないが、砥粒の活性点と選択的に相互作用する官能基が立体的に砥粒の周囲に配置できる化学構造を有する分散剤本体を使用することが必要である。

【0027】砥粒と相互作用する官能基の代表例として、水酸基が挙げられる。水酸基が砥粒の活性点を包み込めるような立体構造を有するものとして、上記分散剤が挙げられる。例えばグルコース骨格を有する化合物を分散剤本体として用いた場合、6員環骨格中の水酸基が砥粒を包み込むように絡み合い、さらにその6員環骨格が立体障害となって、砥粒同士の相互作用つまり砥粒の凝集を抑制するために良好な分散性が得られるというものである。これに対して、従来のポリアクリル酸アンモニウム塩を分散剤として用いた場合、分散剤と砥粒との立体的な絡み合いが不十分で砥粒の活性点が多数残存するために凝集を起こし、十分な分散が実現しないため良好な研磨特性が得られないと考えられる。

【0028】実施の形態3。本発明の第3の実施の形態の半導体装置の製造方法は、上記実施の形態1または実施の形態2の半導体加工用研磨剤を用いた方法である。例えば、回路素子とアルミニウム配線が形成された半導体基板や回路素子が形成された半導体基板上の、例えば絶縁膜等を被研磨膜として、上記被研磨膜に上記実施の形態1または実施の形態2の半導体加工用研磨剤を供給しながら研磨して、上記被研磨膜の凹凸を解消して半導体基板全面を平滑な面とし、必要な場合は、研磨終了後、第2層目のアルミニウム配線を形成し、再度上記工程を繰返すことにより半導体装置を製造する。なお、研磨は、上記半導体基板をホルダーに保持し、研磨パッドを定盤に装着し、上記実施の形態の半導体加工用研磨剤を上記被研磨膜に供給しながら、上記定盤またはホルダーを回転して他方に加圧しながら行う。

【0029】半導体基板に形成された被研磨膜としては、例えば基板上に形成されたSiO<sub>2</sub>絶縁膜、リンをドーブしたポリSi膜や非晶質なアモルファスSi膜が用いられる。また、タングステン膜、Cu膜等の金属膜やBPSG(Boron Phosphorous Silicated Glass)膜が用いられる。

【0030】まず、 $\text{SiO}_2$ 絶縁膜の成膜方法は、プラズマCVD法、定圧CVD法などがある。 $\text{SiH}_4$ 系ガスや $\text{TEOS}$ ガスをソースにプラズマや熱的に励起し、 $\text{SiO}_2$ 絶縁膜を基板上に形成する。ポリ $\text{Si}$ は、 $\text{SiH}_4$ 系ガスをソースガスとして縦型炉で形成されるのが一般的であるが、膜の均一性や下地基板との界面の制御性（自然酸化膜レス）を良くするために、コールドウォール型枚葉減圧CVD装置も用いられる。また、リンをドーパしたポリ $\text{Si}$ 膜や非晶質なアモルファス $\text{Si}$ 膜もよく用いられる。

【0031】金属膜は、スパッタ法またはCVD法で形成するのが一般的である。スパッタ法では金属膜の同組成のターゲットが設置された高真空容器中に $\text{Ar}$ ガスを導入し、ターゲットにDCパワーを印加する。 $\text{Ar}$ イオンがターゲットに衝突することでたたき出された金属が基板表面に堆積して、薄膜を形成する。CVD法では金属組成を含むソースガスを還元させて薄膜を形成する。タングステン膜を形成する $\text{WF}_6$ の $\text{H}_2$ 還元法や $\text{SiH}_4$ 還元法はよく知られている。他に、 $\text{Cu}$ 膜の形成でメッキ法が注目されている。蒸着法はウエハプロセスでは全世代的な形成法である。

#### 【0032】

【実施例】実施例1. 一次粒子の大きさが $0.2\mu\text{m}$ の酸化セリウム $0.5\text{kg}$ 、キサンタンガム $40\text{g}$ 、純水 $10\text{kg}$ を調合し、超音波ホモジナイザーで1時間分散した。さらに、純水 $30\text{kg}$ を加え、プロペラ攪拌して半導体加工用研磨剤を作製した。発泡ポリウレタン製の研磨パッドを装着した枚葉型研磨装置を用いて、プラズマCVD法で半導体基板に形成した $\text{SiO}_2$ 絶縁膜の研磨を行った。押し付け圧は $35\text{kPa}$ 、定盤の回転数は $50\text{rpm}$ 、キャリアの回転数は $49\text{rpm}$ 、上記研磨剤の流量は $150\text{ml}/\text{min}$ で滴下しながら研磨した。この時、研磨レートは約 $350\text{nm}/\text{min}$ であった。図1は、上記研磨条件により、 $1000\text{nm}$ の段差を有するTEG (Test Element group) パターンを研磨した研磨特性を示す図であり、縦軸は残存段差 ( $\text{\AA}$ )、横軸はTEGの一辺の長さ ( $\text{mm}$ ) を示す。図中、1は本実施例の研磨特性である。それによると、図に示すように本実施例において良好な段差解消性を示した。また、研磨後に純水洗浄し、スピン乾燥したものを欠陥観察装置やSEMで観察したところ、明確な研磨傷は見られず、良好な研磨を行うことができた。

【0033】実施例2. 一次粒子の大きさが $0.08\mu\text{m}$ のシリカ砥粒 $2\text{kg}$ 、アラビアガム $60\text{g}$ 、純水 $40\text{kg}$ を調合し、プロペラ攪拌して半導体加工用研磨剤を作製した。実施例1と同様に、プラズマCVD法で作製した $\text{SiO}_2$ 絶縁膜を研磨したところ、明確な研磨キズは見られず良好な研磨を行うことができた。また、実施例1と同様に、パターンサイズと残存段差との関係を調

べた。図1中の2は、本実施例の研磨特性を示す。

【0034】実施例3. 一次粒子の大きさが $0.08\mu\text{m}$ のシリカ砥粒 $1.2\text{kg}$ 、フルクトース $1\text{kg}$ 、過酸化水素水 $100\text{g}$ 、純水 $40\text{kg}$ を調合し、プロペラ攪拌して半導体加工用研磨剤を作製した。その研磨剤で、W電極膜を研磨したところ、明確な研磨キズは見られずエロージョン、ディッシングの発生を抑制しながら良好な研磨を行うことができた。

【0035】実施例4. 一次粒子の大きさが $0.1\mu\text{m}$ の酸化セリウム砥粒 $0.5\text{kg}$ 、分子量 $9 \times 10^4$ のヒドロキシエチルセルロース $400\text{g}$ 、純水 $40\text{kg}$ を調合し、 $60^\circ\text{C}$ でプロペラ攪拌して半導体加工用研磨剤を作製した。実施例1と同様に、プラズマCVD法で作製した $\text{SiO}_2$ 絶縁膜を研磨し、その基板を顕微鏡で絶縁膜を観察したところ、明確な研磨キズは見られず、良好な高速研磨を行うことができた。

【0036】実施例5. 一次粒子の大きさが $0.05\mu\text{m}$ のシリカ砥粒 $0.5\text{kg}$ 、トレハロース $1\text{kg}$ 、純水 $40\text{kg}$ を調合し、プロペラ攪拌して半導体加工用研磨剤を作製した。実施例1と同様に、プラズマCVD法で作製した $\text{SiO}_2$ 絶縁膜を研磨し、その基板を顕微鏡で絶縁膜を観察したところ、明確な研磨キズは見られず、良好な高速研磨を行うことができた。

【0037】実施例6. 一次粒子の大きさが $0.2\mu\text{m}$ の酸化セリウム $0.5\text{kg}$ 、カチオン化セルロース $500\text{g}$ 、純水 $40\text{kg}$ を調合し、 $60^\circ\text{C}$ でプロペラ攪拌して半導体加工用研磨剤を作製した。実施例1と同様に、プラズマCVD法で作製した $\text{SiO}_2$ 絶縁膜を研磨し、その基板を顕微鏡で絶縁膜を観察したところ、明確な研磨キズは見られず、良好な高速研磨を行うことができた。

【0038】実施例7. 一次粒子の大きさが $0.2\mu\text{m}$ の酸化セリウム $0.5\text{kg}$ 、ビーガム $500\text{g}$ 、純水 $40\text{kg}$ を調合し、プロペラ攪拌して半導体加工用研磨剤を作製した。実施例1と同様に、プラズマCVD法で作製した $\text{SiO}_2$ 絶縁膜を研磨し、その基板を顕微鏡で絶縁膜を観察したところ、明確な研磨キズは見られず、良好な高速研磨を行うことができた。

【0039】実施例8. 一次粒子の大きさが $0.06\mu\text{m}$ のシリカ砥粒 $2\text{kg}$ 、ラポナイト $60\text{g}$ 、純水 $40\text{kg}$ を調合し、プロペラ攪拌して半導体加工用研磨剤を作製した。実施例1と同様に、プラズマCVD法で作製した $\text{SiO}_2$ 絶縁膜を研磨したところ、明確な研磨キズは見られず良好な研磨を行うことができた。

【0040】実施例9. 一次粒子の大きさが $0.05\mu\text{m}$ のシリカ砥粒 $2\text{kg}$ 、ゼラチン $500\text{g}$ 、純水 $40\text{kg}$ を調合し、プロペラ攪拌して半導体加工用研磨剤を作製した。実施例1と同様に、プラズマCVD法で作製した $\text{SiO}_2$ 絶縁膜を研磨したところ、明確な研磨キズは見られず良好な研磨を行うことができた。

【0041】実施例10. 一次粒子の大きさが0.1  $\mu$ mの酸化セリウム2kg、ペクチン2kg、純水40kgを調合し、プロペラ攪拌して半導体加工用研磨剤を作製した。実施例1と同様に、プラズマCVD法で作製したSiO<sub>2</sub>絶縁膜を研磨したところ、明確な研磨キズは見られず良好な研磨を行うことができた。

【0042】実施例11. 一次粒子の大きさが0.03  $\mu$ mの酸化セリウム2kg、プルラン4kg、純水40kgを調合し、プロペラ攪拌して半導体加工用研磨剤を作製した。実施例1と同様に、プラズマCVD法で作製したSiO<sub>2</sub>絶縁膜を研磨したところ、明確な研磨キズは見られず良好な研磨を行うことができた。

【0043】実施例12. 一次粒子の大きさが0.03  $\mu$ mの酸化セリウム2kg、カラギーナン700g、純水40kgを調合し、プロペラ攪拌して半導体加工用研磨剤を作製した。実施例1と同様に、プラズマCVD法で作製したSiO<sub>2</sub>絶縁膜を研磨したところ、明確な研磨キズは見られず良好な研磨を行うことができた。

【0044】実施例13. 一次粒子の大きさが0.03  $\mu$ mの酸化セリウム2kg、ゼラチン500g、純水20kgを調合しプロペラ攪拌して第1の液を作製した。それとは別に、ゼラチン1kg、純粋20kgを調合した半導体加工用研磨剤に用いる分散剤である第2の液を作製した。上記第1の液を砥粒ノズルから供給し、第2の液を分散剤ノズルから供給して研磨前に混合して、実施例1と同様に、プラズマCVD法で作製したSiO<sub>2</sub>絶縁膜を研磨したところ、明確な研磨キズは見られず良好な研磨を行うことができた。このように、砥粒を含む上記第1の液と半導体加工用研磨剤に用いる分散剤である第2の液を別々に作製し、研磨前に混合して使用しても良好な研磨特性が得られ、さらに半導体加工用研磨剤の保存安定性が向上するという効果が得られた。なお、半導体加工用研磨剤の保存安定性を向上させることもできたが、それは、砥粒が経時的に凝集を起こすものであり、分散剤が存在しないか、微量の分散剤を含んだ水溶液中で砥粒が凝集を起こした場合、攪拌操作によって、容易に凝集をほぐし再分散させることができるが、研磨時の所定の分散剤が調合された状態で砥粒が凝集を起こした場合、容易に再分散させることは難しいからである。そのため、上記第1の液と第2の液を分けておき、研磨前に両者を混合する方が、研磨剤の長期保存が容易になる。

【0045】比較例1. 一次粒子の大きさが0.03  $\mu$ mの酸化セリウム2kg、ポリアクリル酸アンモニウム塩1.0kg、純水20kgを調合し、プロペラ攪拌して研磨剤を作製した。実施例1と同様に、プラズマCVD法で作製したSiO<sub>2</sub>絶縁膜を研磨したところ、研磨キズが発生した。従来から知られているポリアクリル酸アンモニウム塩のみを分散剤として用いた場合、分散性不良が起り、良好な研磨特性が得られなかった。

【0046】比較例2. 一次粒子の大きさが0.03  $\mu$ mの酸化セリウム2kg、ポリアクリル酸アンモニウム塩50g、純水20kgを調合し、プロペラ攪拌して砥粒を含む液を作製した。それとは別に、ポリアクリル酸アンモニウム塩11.2kg、純水20kgを調合した分散剤を作製した。セリアを含有した液と分散剤を研磨前に混合し、実施例1と同様に、プラズマCVD法で作製したSiO<sub>2</sub>絶縁膜を研磨したところ、研磨キズが発生した。従来から知られているポリアクリル酸アンモニウム塩を分散剤として用いた場合、分散性不良が起り、良好な研磨特性が得られなかった。

【0047】図2は、上記実施例13と比較例2の半導体加工用研磨剤において、作製直後と作製2日後の砥粒の粒度分布を比較して示す粒度分布図であり、図中13が実施例13の半導体加工用研磨剤の作製直後、13aが実施例13の半導体加工用研磨剤の作製2日後、h2が比較例2の研磨剤の作製直後、h2aが比較例2の研磨剤の作製2日後の砥粒の粒度分布である。図から明らかのように、実施例13で示した半導体加工用研磨剤の場合、粒度分布は安定していたが、比較例2で示した研磨剤の場合、分散不良で、容易に凝集を起こした。このように、本発明に用いた分散剤は、砥粒を良好に分散させる作用があり、その結果、研磨特性が良好になったものである。

【0048】なお、グルコース骨格を有する化合物以外にも、タンパク質系、ムコ多糖類または粘質物等も良好な研磨特性が得られる。

【0049】

【発明の効果】本発明の第1の半導体加工用研磨剤は、グルコース骨格を有する化合物からなる分散剤本体と、砥粒と、水とを含有するもので、良分散状態で安定して再現性のある研磨特性が得られ、研磨キズの発生が防止されるという効果がある。

【0050】本発明の第2の半導体加工用研磨剤は、ゼラチン、タラガム、カチオン化グアガム、コラーゲン、デキストリン、トラガント、アルギン酸プロピレングリコール、シクロデキストリン、キチン、ヒアルロン酸、トラガントガム、カルメロース、デンプン、キプロガム、ビーガム、プルラン、ラボナイト、ペクチン、ベントナイト、トレハロース、カゼイン、サッカロース、マルトース、フルクトース、マンノース、グルクロン酸、グルコサミン、グルコサン、カチオン化セルロース、グルコシダーゼ、グルコースフェニルオサジン、ヒドロキシエチルセルロース、キトサン、デンプンリン酸エステル、大豆レシチン、キサンタンガム、タマリンドガム、ローカストビーンガム、タマリンドシーガム、アラビアガム、ペクチン、サイリウムシードガム、カラギーナン、寒天、キサンタンガム、ジェランガム、グアーガム、ポリグリセリン脂肪酸エステルおよびナトロゾールの少なくとも一種類からなる分散剤本体と、砥粒と、水

とを含有するもので、良分散状態で安定して再現性のある研磨特性が得られ、研磨キズの発生が防止されるという効果がある。

【0051】本発明の第3の半導体加工用研磨剤は、上記第1または第2の研磨剤において、砥粒が、一次粒子の粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の酸化セリウム、シリカ、シリカゾルおよびアルミナの少なくとも1種類のもので、良分散状態で安定して再現性のある研磨特性が得られ、さらに研磨キズの発生が防止されるという効果がある。

【0052】本発明の第1の半導体加工用研磨剤に用いる分散剤は、グルコース骨格を有する化合物からなる分散剤本体と、水とを含有するもので、分散性に優れ、環境保全上好ましいという効果がある。

【0053】本発明の第2の半導体加工用研磨剤に用いる分散剤は、ゼラチン、タラガム、カチオン化グアガム、コラーゲン、デキストリン、トラガント、アルギン酸プロピレングリコール、シクロデキストリン、キチン、ヒアルロン酸、トラガントガム、カルメロース、デンプン、キプロガム、ビーガム、プルラン、ラポナイト、ペクチン、ベントナイト、トレハロース、カゼイン、サッカロース、マルトース、フルクトース、マンノース、グルクロン酸、グルコサミン、グルコサン、カチオン化セルロース、グルコシダーゼ、グルコースフェニルオサジン、ヒドロキシエチルセルロース、キトサン、デンプンリン酸エステル、大豆レシチン、キサンタンガム、タマリンドガム、ローカストビーンガム、タマリンドシーガム、アラビアガム、ペクチン、サイリウムシードガム、カラギーナン、寒天、キサンタンガム、ジェラ\*

\*ンガム、グアーガム、ポリグリセリン脂肪酸エステルおよびナトロゾールの少なくとも一種類からなる分散剤本体と、水とを含有するもので、分散性に優れ、環境保全上好ましいという効果がある。

【0054】本発明の第4の半導体加工用研磨剤は、砥粒を水に分散した第1の液と、第1または第2の半導体加工用研磨剤に用いる分散剤の第2の液とからなるもので、保存性に優れるという効果がある。

【0055】本発明の第1の半導体装置の製造方法は、第1ないし第4のいずれかの半導体加工用研磨剤を、半導体基板に形成された被研磨膜に供給しながら研磨する方法で、研磨キズの発生が防止されるという効果がある。

#### 【図面の簡単な説明】

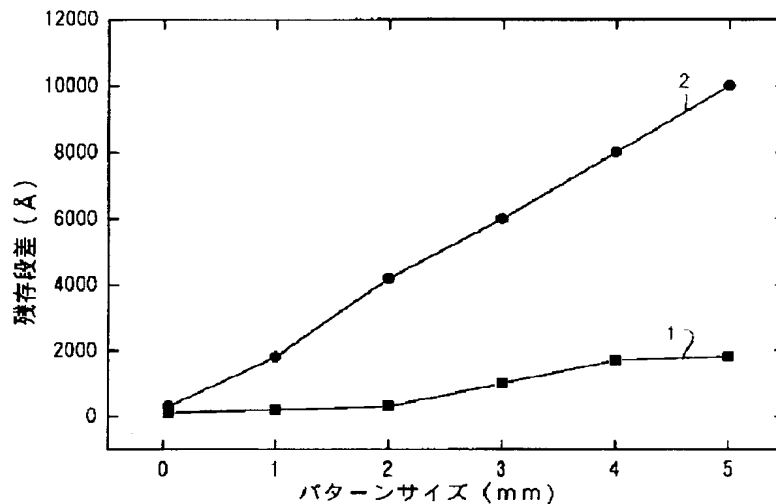
【図1】 本発明の実施の形態の半導体加工用研磨剤を用いて、TEGパターンを研磨した研磨特性を示す図である。

【図2】 本発明の実施例と比較例の半導体加工用研磨剤において、作製直後と作製2日後の砥粒の粒度分布を比較して示す粒度分布図である。

#### 【符号の説明】

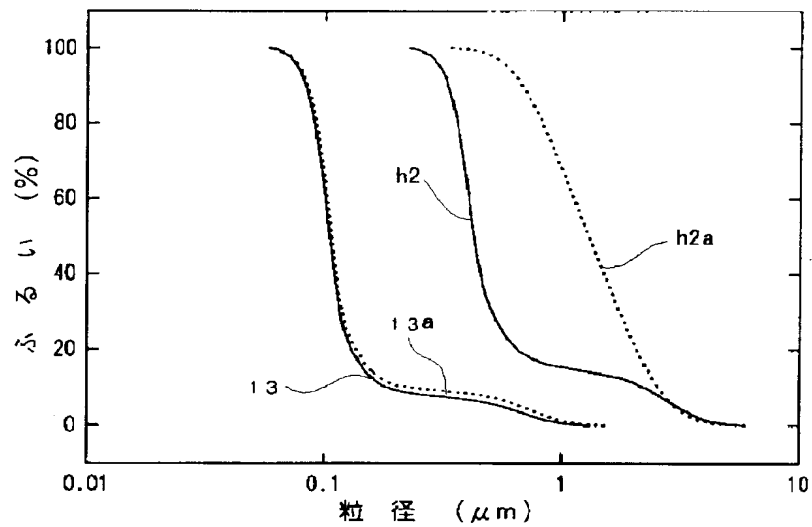
1 実施例1の半導体加工用研磨剤の特性、2 実施例2の半導体加工用研磨剤の特性、13 実施例13の半導体加工用研磨剤の作製直後の粒度分布、13a 実施例13の半導体加工用研磨剤の作製2日後の粒度分布、h2 比較例2の研磨剤の作製直後の粒度分布、h2a 比較例2の研磨剤の作製2日後の粒度分布。

【図1】





【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. C 0 9 K 3/14	識別記号 5 5 0	F I C 0 9 K 3/14	タームコード(参考) 5 5 0 Z
(72)発明者 長江 偉 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三 菱電機株式会社内	(72)発明者 長谷川 森 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三 菱電機株式会社内	Fターム(参考) 3C058 CB02 CB10 DA02 DA17 4D077 AA01 AB20 AC05 BA15 DA02Y DC02Y DC17Y DC19Y DC22Y DC36Y DD36Y DD63Y DD65Y DE02Y DE07Y DE08Y DE09Y DE13Y	
(72)発明者 岩崎 正修 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三 菱電機株式会社内			
(72)発明者 蔦原 晃一郎 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三 菱電機株式会社内			